

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 15 128 A 1

21 Aktenzeichen: 196 15 128.7
22 Anmeldetag: 17. 4. 96
43 Offenlegungstag: 30. 10. 97

51 Int. Cl.⁶:
C08 G 61/12
C 08 G 73/08
C 09 K 11/08
H 05 B 33/14
C 08 L 101/12
// G03G 5/07

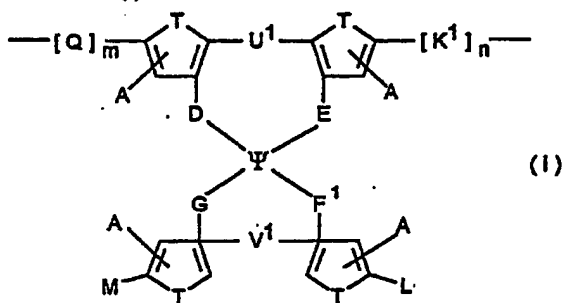
DE 196 15 128 A 1

71 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Kreuder, Willi, Dr., 55126 Mainz, DE; Lupo, Donald,
Dr., 60316 Frankfurt, DE; Salbeck, Josef, Dr., 65779
Kelkheim, DE; Schenk, Hermann, Dr., 65719
Hofheim, DE; Stehlin, Thomas, Dr., 65830 Kriftel, DE

54 Konjugierte Polymere mit Hetero-Spiroatomen und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

57 Ein konjugiertes Polymer, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I),



Elektronensysteme gekennzeichnet sind;
M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte
Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Br, Cl, F, CN, NO₂ oder
CF₃;
m, n sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
eignet sich als Elektrolumineszenzmaterial.

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme von Kohlenstoff;
D, E, F¹, G sind gleich oder verschieden, -CR¹R²-, -O-, -S-, -NR³- oder eine chemische Bindung;
U¹ ist -CR⁴=CR⁵- oder eine chemische Bindung;
V¹ hat die Bedeutung von U oder ist -CR¹R²-, -O-, -S-, -NR³-, -SiR¹R²-, -SO₂-, -SO-, -CO-,
A ist gleich oder verschieden H, ein C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der auch Heteroatome enthalten kann;
T ist -O-, -S-, -NR³-, -CR¹R²-, -CH=N-, -CA=CA-, -CH=CA-, -CH=CF- oder -CF=CF-;
K, Q sind gleich oder verschieden Kohlenwasserstoffreste, die Heteroatome enthalten können und durch konjugierte

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z. B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Verwendbarkeit stark eingeschränkt.

In WO 90/13148 und EP-A 0 443 861 sind Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach WO 90/13148 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der wenigstens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In WO 90/13148 wird als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinyl) verwendet, und es wird vorgeschlagen, die Phenylgruppe in einem solchen Material durch ein heterocyclisches oder ein kondensiertes carbocyclisches Ringsystem zu ersetzen. Daneben wird auch Poly(p-phenylen), PPP, als elektrolumineszierendes Material verwendet.

Obwohl mit diesen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, ist beispielsweise die Farbreinheit noch unbefriedigend. Weiterhin ist es mit den bisher bekannten Polymeren kaum möglich, eine blaue oder weiße Emission zu erzeugen.

Da zudem die Entwicklung von Elektrolumineszenzmaterialien, insbesondere auf Grundlage von Polymeren, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Beleuchtungs- und Anzeigevorrichtungen an den unterschiedlichsten Elektrolumineszenzmaterialien für solche Vorrichtungen interessiert.

Dies liegt unter anderem auch daran, weil erst das Zusammenwirken der Elektrolumineszenzmaterialien mit den weiteren Bauteilen der Vorrichtungen Rückschlüsse auf die Qualität auch des Elektrolumineszenzmaterials zuläßt.

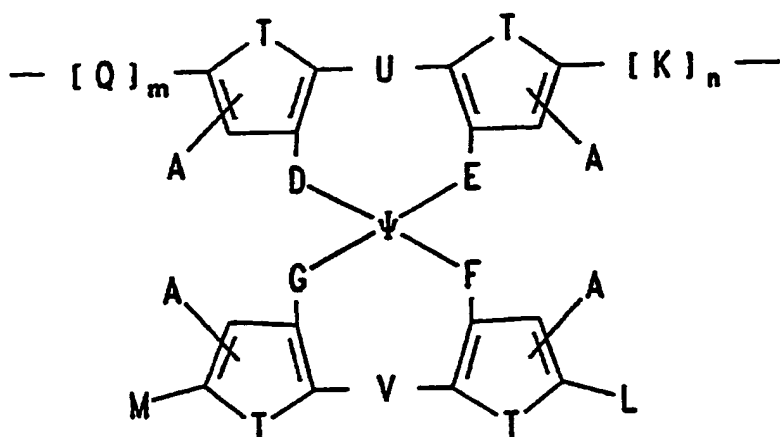
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Elektrolumineszenzmaterialien bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß konjugierte Polymere, die mindestens eine Wiederholeinheit auf Basis eines Heterospirogerüsts enthalten, neben einer hervorragenden Thermostabilität, einer verbesserten Löslichkeit in organischen Solventien und verbesserten Filmbildungseigenschaften insbesondere auch gute Elektro- und Photolumineszenz mit einer hohen Farbreinheit aufweisen.

Spiroverbindungen sind Verbindungen in denen zwei Ringsysteme durch ein einziges, vierbindiges Atom verknüpft sind. Dieses Atom wird als Spiroatom bezeichnet, wie in Handbook of Chemistry and Physics 62nd ed. (1981—2), CRC Press, Seite C-23 bis C-25 ausgeführt.

Verbindungen, bei denen zwei Polymere über ein einziges Spirozentrum verknüpft sind, sind beispielsweise in US-A 5,026,894 und bei J. M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5662; J. M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7064 und J. M. Tour et al., Polym. Prepr. 1990r 408 als Materialien für molekulare Elektronik vorgeschlagen. Eine mögliche Eignung solcher Verbindungen als Elektrolumineszenzmaterialien läßt sich daraus nicht ableiten.

Gegenstand der Erfindung sind daher konjugierte Polymere, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme von Kohlenstoff, vorzugsweise Sn, Ge, Si, besonders bevorzugt Ge oder Si;

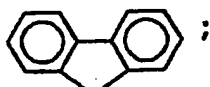
D, E, F, G sind gleich oder verschieden $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$ oder eine chemische Bindung; wobei R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden einen C_1-C_{20} Kohlenwasserstoffrest oder H bedeuten oder wobei R^1 und R^2 gemeinsam einen gegebenenfalls substituierten Ring bilden können;

U ist $-\text{CR}^4=\text{CR}^5$ oder eine chemische Bindung;

V hat die Bedeutung von U oder ist $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CO}-$, wobei R^1 , R^2 , R^3 die oben angegebene Bedeutungen haben und R^4 , R^5 gleich oder verschieden die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 , R^3 haben können oder Fluor oder CF_3 sind;

A ist gleich oder verschieden H, ein C_1-C_{20} , vorzugsweise C_1-C_{15} -Kohlenwasserstoffrest, der auch Heteroatome, vorzugsweise $-\text{O}-$, $-\text{N}$ oder Fluor enthalten kann, besonders bevorzugt eine lineare, verzweigte oder Cyclen enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylloxycarbonylgruppe, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}^6\text{R}^7$, $-\text{Ar}$, $-\text{O}-\text{Ar}$;

R^6 und R^7 sind gleich oder verschieden H, ein C_1-C_{20} Kohlenwasserstoffrest der aliphatisch, aromatisch, linear, verzweigt oder alicyclisch sein kann, wobei R^6 und R^7 gegebenenfalls gemeinsam einen Cyclen bilden können, vorzugsweise sind R^6 und R^7 Methyl, Ethyl, t-Butyl, cyclo-Hexyl, 3-Methylphenyl oder zusammen



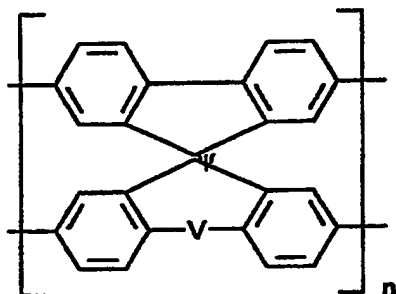
Ar ist ein aromatischer Rest mit bis zu 22 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jeder dieser Gruppen Ar einen oder zwei Reste der Bedeutung A tragen kann;

T ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}=\text{CA}-$, $-\text{CH}=\text{CA}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$ oder $-\text{CF}=\text{CF}-$, wobei R^1 , R^2 , R^3 und A die oben angegebene Bedeutungen haben, vorzugsweise ist T $-\text{CH}=\text{CH}-$;

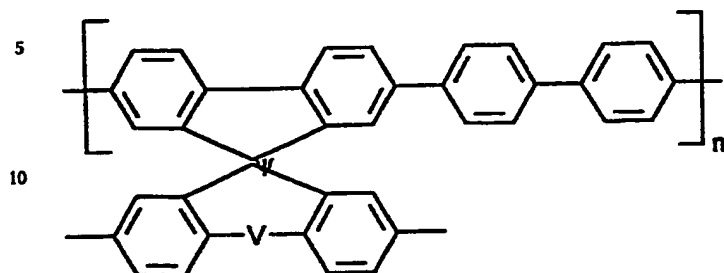
K, Q sind gleich oder verschieden Kohlenwasserstoffreste, die Heteroatome enthalten können und durch konjugierte Elektronensysteme gekennzeichnet sind; wobei K, L, M, Q auch mit den jeweils orthostehenden Gruppen A zu einem Ring zusammengeschlossen sein können, der gesättigt, partiell ungesättigt oder maximal ungesättigt ist, wobei bevorzugt ein anelliertes aromatisches Ringsystem vorliegt;

M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere, vorzugsweise eine $-\text{CH}_2-$ Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;

m, n sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4
wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

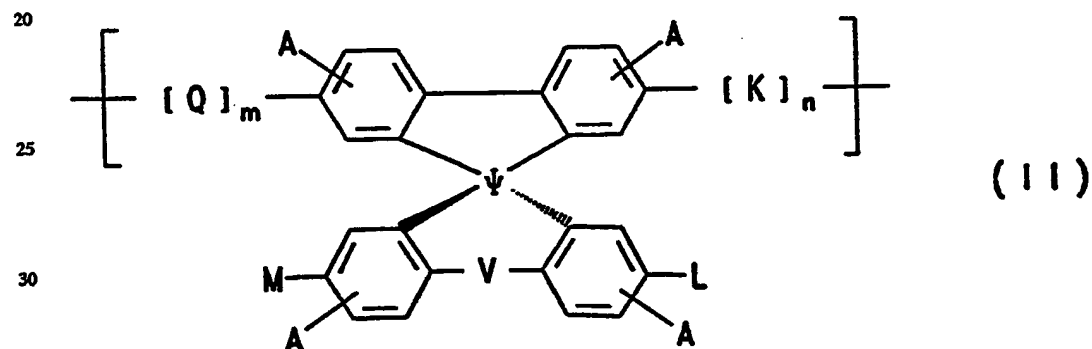


Ψ Si
V CO und



15
 Ψ Si
V CO.

Bevorzugt sind konjugierte Polymere, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (II),



35 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Sn, Ge oder Si;

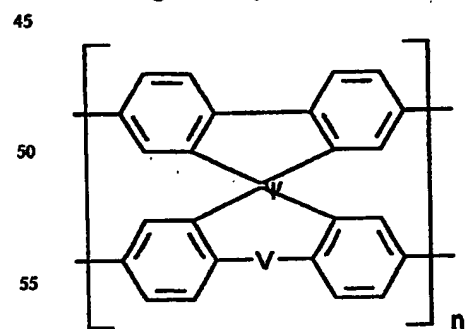
Q, K M sind gleich oder verschieden jeweils eine bis fünfzehn gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylengruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können;

A ist gleich oder verschieden und kann die gleichen Bedeutungen wie in der Formel (I) haben;

40 M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere, vorzugsweise eine $-\text{CH}_2-$ Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;

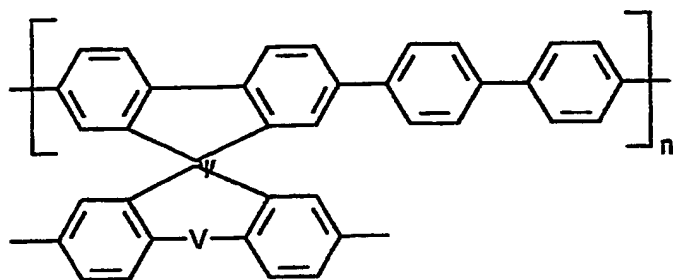
m, n sind gleich oder verschieden 0 oder 1

wobei folgende Polymere ausgenommen sind:



60
 Ψ Si
V CO und

65



Ψ Si
V CO.

Die erfindungsgemäßen Polymere der Formel (I) und (II) zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbreinheit der Emission aus.

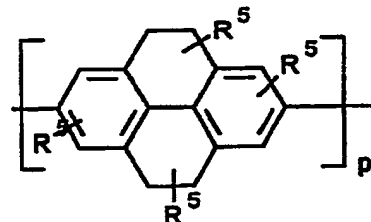
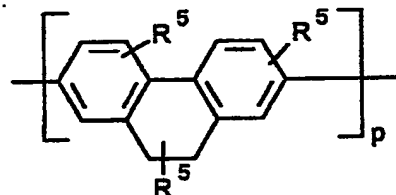
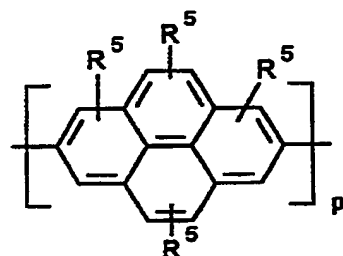
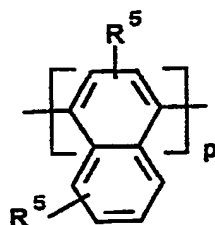
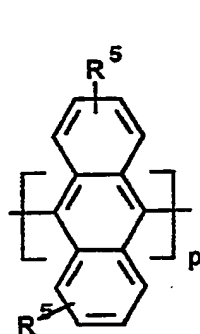
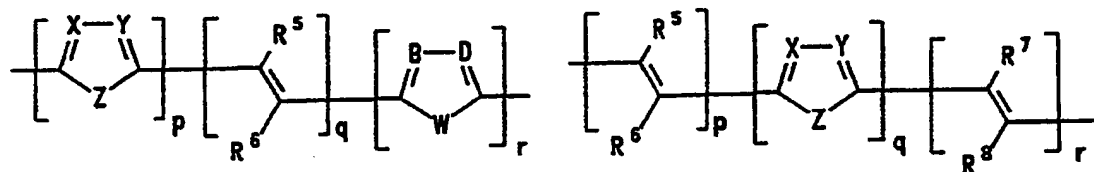
Polymer bedeutet im Sinne der Erfindung eine Verbindung, deren Elektrolumineszenzspektrum bei Anfügen weiterer Wiederholeinheiten im wesentlichen gleich bleibt.

Die erfindungsgemäßen Polymere der Formel (I) und (II) weisen im allgemeinen 2 bis 1000, vorzugsweise 2 bis 500, besonders bevorzugt 2 bis 100, Wiederholeinheiten auf.

Bevorzugt sind weiterhin solche Polymere der allgemeinen Formel (II), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

A ist gleich oder verschieden R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 ;

Q, K sind gleich oder verschieden konjugierte C_2 bis C_{100} Kohlenwasserstoffreste, insbesondere



X, Y, B, D sind gleich oder verschieden CR^5 , N;

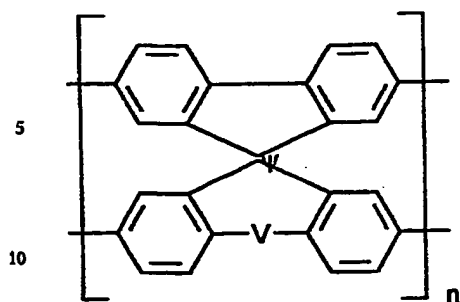
Z, W sind gleich oder verschieden $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, $-CR^5R^6-$, $-CR^5=CR^6-$, $CR^5=N-$;

p, q, r sind unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1 bis 5;

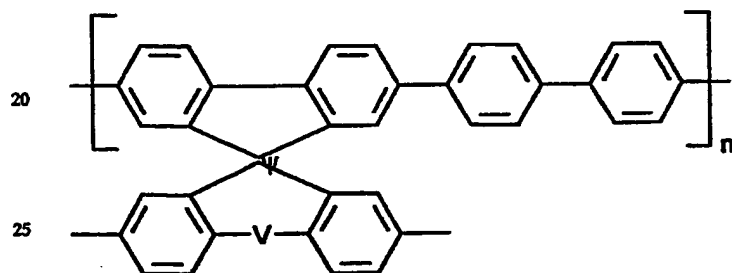
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 sind gleich oder verschieden H, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Aryl- und/oder Aryloxygruppen, vorzugsweise Phenyl- und/oder Phenyl-alkoxygruppen, wobei der Aromat mit C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{22} -Alkoxy, Br, Cl, F, CN, und/oder NO_2 substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN, NO_2 , CF_3 ;

M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere, vorzugsweise eine $-CH_2-$ Gruppe durch $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;

wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

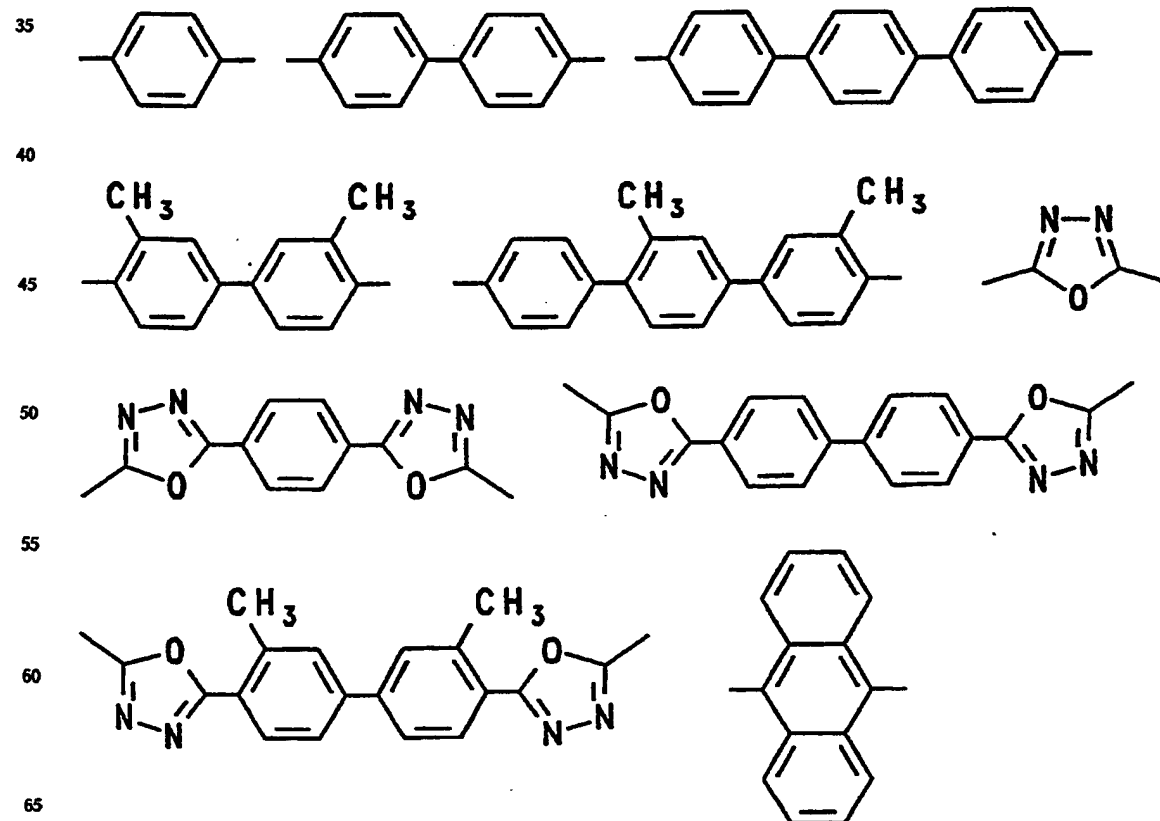


15 Ψ Si
V CO und



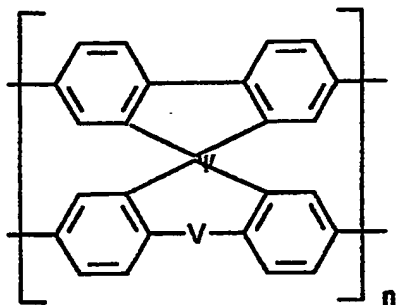
30 Ψ Si
V CO.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), bei denen gilt:
Q, K sind gleich oder verschieden

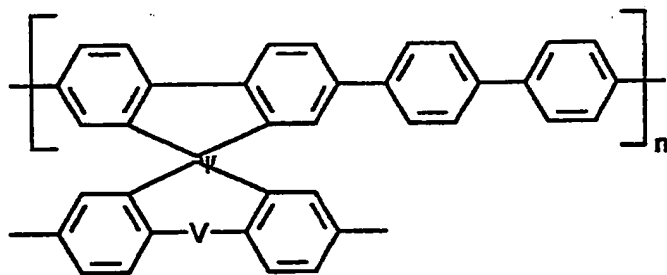


m, n sind gleich oder verschieden 0 oder 1;

M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere, vorzugsweise eine $-\text{CH}_2-$ -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ; wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

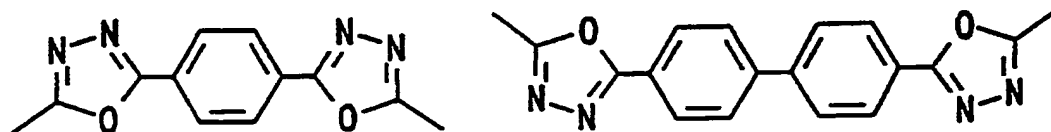
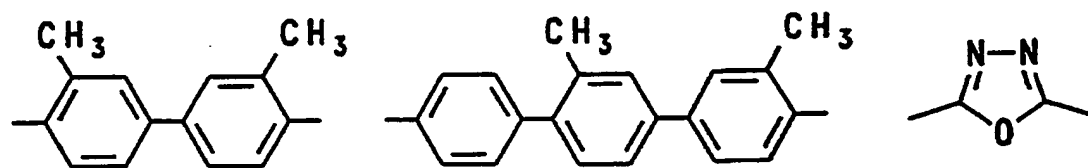
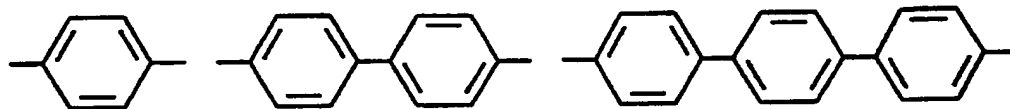


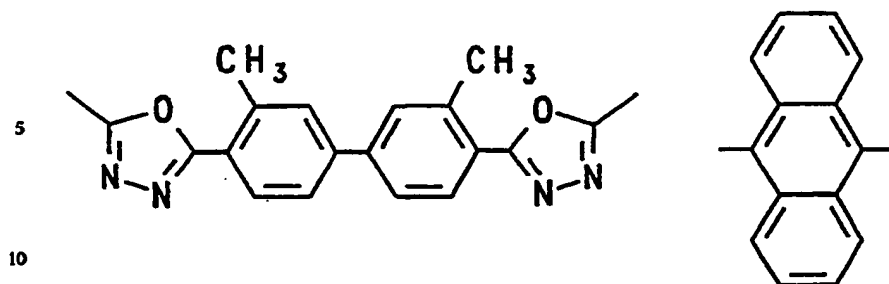
Ψ Si
V CO und



Ψ Si
V CO.

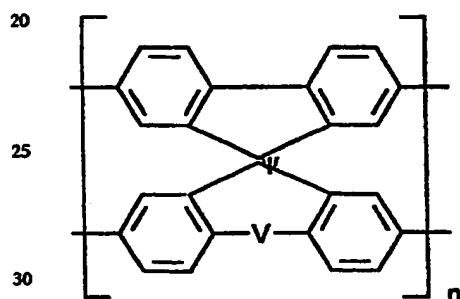
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), bei denen gilt Q, K sind gleich oder verschieden



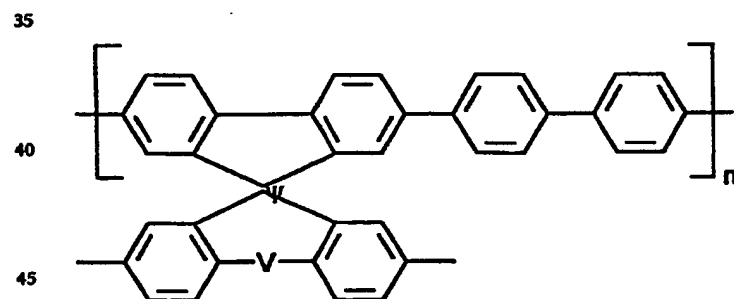


m + n ist 0 oder 1;

- 15 M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere, vorzugsweise eine $-\text{CH}_2-$ Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;
- wobei folgende Polymere ausgenommen sind:



Ψ Si
V CO und



Ψ Si
V CO.

- 50 Für einige Anwendungen kann es vorteilhaft sein, eines, mehrere oder alle Wasserstoffatome, bevorzugt solche an aromatischen Ringen, durch F-Atome zu ersetzen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind Homo- oder Copolymere, d. h., daß die Verbindungen der Formel (I) auch unterschiedliche Wiederholeinheiten aufweisen können.

- 55 Die erfindungsgemäßen Polymere der Formel (I) zeichnen sich weiterhin durch eine beträchtliche Steigerung der Löslichkeit in organischen Solventien und gute Filmbildungseigenschaften aus. Dadurch wird die Herstellung von Elektrolumineszenzvorrichtungen erleichtert und ihre Lebensdauer erhöht. Darüber hinaus erlaubt die kovalent gebundene Anordnung der Substituenten über die Spiroatome, senkrecht zur konjugierten Hauptkette, einen molekularen Aufbau in der Weise, daß ohne Störung der Konjugation in der Hauptkette bestimmte Eigenschaften eingestellt werden können. So kann die Polymerkette z. B. Ladungstransport- oder Ladungsinjektionseigenschaften besitzen, während die Substituenten lichtemittierende Eigenschaften besitzen. Die Emissionseigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen können durch die Wahl geeigneter Substituenten über den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums eingestellt werden. Die durch die kovalente Anknüpfung fixierte räumliche Nähe der beiden Hälften ist dabei günstig für die Energieübertragung (siehe z. B. B. Liphardt, W. Lüttke Liebigs Ann. Chem. 1981, 1118).

- 60 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind zur Erzielung blauer Elektrolumineszenz gut geeignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kann nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-

Thieme-Verlag, Stuttgart und in den Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger, E. C. Taylor (eds.), insbesondere Band 13/5, S. 30–87, beschrieben werden, erfolgen.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kommen bevorzugt Monomere mit einem 9,9'-Spirobi-9-stanna-fluoren, 9,9'-Spirobi-9-germa-fluoren und besonders bevorzugt 9,9'-Spirobi-9-silafluoren-Baustein zum Einsatz, die in 2,7- bzw. gegebenenfalls 2',7'-Position substituiert sind.

Eine Methode zur Synthese dieser Monomeren beruht z. B. auf der Synthese des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens, z. B. aus 2,2'-Dibrombiphenyl und Siliciumtetrachlorid über 2,2'-Dilithiobiphenyl, wie sie von H. Gilman und R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, S. 1883 beschrieben ist, welches anschließend weiter in geeigneter Weise substituiert wird.

Möglichkeiten zur Funktionalisierung des Kohlenstoff-Analogen 9,9'-Spirobifluoren sind beschrieben in J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306; und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202; sie sind auch zur Funktionalisierung der erfindungsgemäßen Heterospiroverbindungen geeignet.

Es kann von Vorteil sein, das gewünschte Substitutionsmuster des monomeren 9,9'-Spirobi-9-silafluorens durch Spiroverknüpfung von bereits geeignet substituierten Edukten zu erreichen, z. B. mit 2,7-difunktionalisierten 9,9-Dichlor-9-sila-fluoren, und die noch freien 2',7'-Positionen nach Aufbau des Spirozentrums dann gegebenenfalls weiter zu funktionalisieren (z. B. durch Halogenierung oder Acylierung, mit anschließender C–C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen, oder durch Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen).

Die weitere Funktionalisierung kann nach an sich literaturbekannten Methoden erfolgen, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Für die Synthese der Gruppen Q, K, L, M sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenyl-Gruppen DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 1981, 11, 513 bis 519, DE-C-39 30 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 1987, 28, 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans 11 1989, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989, 172, 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Ausgehend von den oben angegebenen Monomeren ist die Polymerisation zu den erfindungsgemäßen Polymeren der Formel (I) nach mehreren Methoden möglich.

Beispielsweise können Derivate des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens oxidativ (z. B. mit FeCl₃, siehe u. a. P. Kovacic, N. B. Jones, Chem. Ber. 1987, 87, 357 bis 379; OM. Weda, T. Abe, H. Awano, Macromolecules 1992, 25, 5125) oder elektrochemisch (siehe z. B. N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, Polym. Bull. 1993, 30, 285) polymerisiert werden.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Polymere der Formel (I) aus 2,7-difunktionalisierten 9,9'-Spirobi-9-silafluoren-Derivaten hergestellt werden. Dihalogenaromaten lassen sich unter Kupfer/Triphenylphosphan- (siehe z. B. G. W. Ebert, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1988, 53, 44829 oder Nickel/Triphenylphosphan-Katalyse (siehe z. B. H. Matsumoto, S. Inaba, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1983, 48, 840) polymerisieren.

Aromatische Diboronsäuren und aromatische Dihalogenide oder gemischte aromatische Halogen-Boronsäuren lassen sich unter Palladiumkatalyse durch Kupplungsreaktionen polymerisieren (siehe z. B. M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R. B. Miller, S. Dugar, Organometallics 1984, 3, 1261).

Aromatische Distannane lassen sich z. B., wie bei J. K. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508 angegeben, unter Palladiumkatalyse polymerisieren.

Weiterhin können die oben erwähnten Dibromverbindungen in die Dilithio- oder Digignardverbindungen übergeführt werden, die dann mit weiterer Dibromverbindung mittels CuCl₂ (siehe z. B. G. Wittig, G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 1967, 704, 91; H. A. Staab, F. Bunney, Chem. Ber. 1967, 100, 293; T. Kaufmann, Angew. Chem. 1974, 86, 321 bis 354) oder durch Elektronentransfer ungesättigter 1,4-Dihalogenverbindungen (siehe z. B. S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Harz, L. K. Lashley, J. Org. Chem. 1981, 46, 2190) polymerisiert werden.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polymeren der Formel (I) kann aber auch durch Polymerisation eines 2,7-difunktionalisierten 9,9'-Spirobi-9-silafluorenderivates mit einer weiteren, geeignet difunktionalisierten Verbindung erfolgen.

So kann z. B. 2,7-Dibrom-9,9'-spirobi-9-sila-fluoren mit Biphenyl-4,4'-bisboronsäure polymerisiert werden. Auf diese Weise ist gleichzeitig mit dem Polymerisationsschritt der Aufbau verschiedener heterocyclischer Einheiten möglich, z. B. die Bildung von Oxadiazoleinheiten aus difunktionellen Carbonsäurehalogeniden und difunktionellen Carbonsäurehydraziden oder aus der entsprechenden Dicarbonsäure und Hydrazinsulfat (B. Schulz, E. Leibnitz, Acta Polymer. 1992, 43, Seite 343; JP-A 05/178, 990, oder alternativ aus Dicarbonsäurehalogeniden und Bistetrazolen (C. A. Abshire, C. S. Marvel, Makromol. Chem. 1961, 44 bis 46, Seite 388).

Zur Herstellung von Copolymeren können beispielsweise unterschiedliche Verbindung der Formel (I) gemeinsam polymerisiert werden.

Die Aufarbeitung erfolgt nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise bei R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London, 1991, beschrieben sind. Beispielsweise kann man die Reaktionsmischung filtrieren, mit wäßriger Säure verdünnen, extrahieren und das nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt durch Umfällen weiter reinigen.

- 5 Endständige Bromatome können beispielsweise mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden (siehe z. B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl. McGraw-Hill, S. 510).

Die erfindungsgemäßen Polymere können als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung finden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von Polymeren der Formel (I) als Elektrolumineszenzmaterial.

- 10 Als Elektrolumineszenzmaterial im Sinne der Erfindung gelten Stoffe, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Hervorzuheben sind die hervorragenden Lochleitereigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien, die z. B. als Lochtransportschicht Anwendung in Photokopierern und Laserdruckern finden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere der Formel (I).

- 20 Üblicherweise enthält das erfindungsgemäße Elektrolumineszenzmaterial ein oder mehrere Polymere der Formel (I) als Hauptkomponente, d. h. zu größer als 50 Gew.-%, oder als Additiv.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die Lösungen der Polymere der Formel (I) im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Gießen (Casting), Eintauchen (Dipping), Aufschleudern (Spincoating) oder Vorhangbeschichtung in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

- 25 Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer der Formel (I) in Form eines Films auf ein Substrat aufbringt.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist zudem eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere der Formel (I) enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US-A-4.539.507 und US-A-5.151.629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO 90/13148 oder EP-A 0 443 861 beschrieben.

- 35 Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich kann zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschicht eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine Lochinjektions- und/oder Lochtransportschicht eingebracht sein.

- 40 Als Kathode können z. B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können z. B. Au oder ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparenten Substrat, z. B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

- 45 Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

- 50 Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendete Verbindung variiert werden, wobei ausdrücklich neben Copolymeren auch Abmischungen der erfindungsgemäßen Polymere mit anderen elektrooptisch-aktiven oder -passiven Stoffen miteingeschlossen sein sollen.

- 55 Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z. B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern. Die erfindungsgemäßen Materialien sind aufgrund ihrer guten Lochtransporteigenschaften auch als Fotoleiterelemente, z. B. in Fotokopierern und Laserdruckern geeignet.

Beispiele

60

Beispiel 1

2,2'-Dilithiobiphenyl

- 65 Zu einer eisgekühlten, kräftig gerührten Lösung von 4,0 g (12,9 mmol) 2,2-Dibrombiphenyl in 40 ml absolutem Diethylether (Ether) wurde innerhalb von 5 Minuten 26 ml einer Lösung von 28 mmol n-BuLi in Ether zuge-
tropft und anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

Beispiel 2

Bis-(biphenyl-2,2'-diyl)-silan (9,9'-Spirobi-9-sila-fluoren)

Eine gemäß Beispiel 1 hergestellte Lösung von 24 mmol 2,2'-Dilithiobiphenylen in 70 ml Ether wurde innerhalb einer Stunde zu einer kräftig gerührten Lösung von 1,87 g (11 mmol) Siliciumtetrachlorid in 30 ml Ether zugetropft. Die Mischung wurde weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wurden 50 ml Benzol zugesetzt und die Mischung 2 weitere Stunden Rückfluß gekocht. Nach Ausschütteln mit 100 ml Wasser wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der größte Teil des Ethers am Rotavapor abdestilliert. Aus der abgekühlten Lösung wurden 1,45 g Rohprodukt mit Fp. 222 bis 225°C isoliert. Das Filtrat ergab nach dem Einengen weitere 0,6 g (Gesamtausbeute 56%). Kristallisation aus Ethanol ergibt ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 227°C.

Elementaranalyse:

Ber. C 86,72, H 4,85, Si 8,44%;

Gef. C 86,86, H 4,98, Si 8,33%.

Die bemerkenswert hohe Stabilität dieser Verbindung zeigt sich am Siedepunkt von 460°C, der ohne sichtbare Zersetzung erreicht wird.

Beispiel 3

Bis-(biphenyl-2,2'-diyl)-german (9,9'-Spirobi-9-germa-fluoren)

Eine Lösung von 50 mmol 2,2'-Dilithiobiphenyl hergestellt in 140 ml Ether, gemäß Beispiel 1, wurde gemäß Beispiel 2 mit 5,35 g (25 mmol) Germaniumtetrachlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethylacetat wurden 2,77 g (29%) Produkt erhalten. Weiße Prismen, Schmelzpunkt 245°C, Siedepunkt 470°C ohne Zersetzung.

Elementaranalyse:

Ber. Ge 19,23%;

Gef. Ge 18,88%.

Beispiel 4

Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid

78 mmol 2,2'-Dilithiobiphenyl hergestellt in 230 ml Ether, gemäß Beispiel 1, wurde gemäß Beispiel 2 mit 252 g (1,48 mol, d. h. 18-facher Überschuß) Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen SiCl₄ und Aufarbeitung, wurden 3,5 g eines festen Produkts erhalten, das nach Umkristallisieren aus Ethylacetat 2,89 g (22%) Bis-(biphenyl-2,2'-diyl)silan, gemäß Beispiel 2, ergab. Die gesammelten Mutterlaugen wurden eingeeengt und das zurückbleibende Öl bei 0,01 mbar destilliert, wobei als Vorlauf eine kleine Menge Biphenyl und als Hauptfraktion bei 108 bis 110°C 7,41 g (38%) Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid übergingen.

Elementaranalyse:

Ber. Cl 28,3, Si 11,33%;

Gef. Cl 26,5, Si 10,75%.

Beispiel 5

10,10-Biphenyl-2,2'-diyl-phenoxasilin [348,48]

Eine Lösung von 120 mmol 2,2'-Dilithio-diphenylether in 180 ml THF, hergestellt gemäß H. Gilman, W. J. Treпка, J. Org. Chem. 1962, 27, 1418, wurde zu einer Lösung von 37,7 g (150 mmol) Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid, gemäß Beispiel 4, in 200 ml THF gegeben. Man rührte 12 Stunden bei 20°C, hydrolysierte mit einer Mischung aus Eis und Schwefelsäure und extrahierte die wäßrige Phase mit Ether. Nach destillativer Aufarbeitung bei < 0,05 mm wurde die bei 150°C übergehende Hauptfraktion aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 12,5 g (30%).

Beispiel 6

Bis-(bibenzyl-2,2'-diyl)-silan

Eine Lösung von 2,1 ml (20 mmol) Siliciumtetrachlorid in 50 ml THF wurde zu einer Lösung von 2,2'-Dilithio-bibenzyl zugetropft, die zuvor aus 15 g (40 mmol) 2,2'-Dibrombibenzyl und 97 mmol einer 1,7 molaren n-Butyllithium in Hexanfraktion bereitet worden war. Es wurde 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt und wie in Beispiel 5 aufgearbeitet. Bei 0,05 mm gingen zwischen 125 und 210°C 5,0 g eines erstarrenden Öls über, das nach zweimaliger Kristallisation 1,0 g (13%) Bis-(bibenzyl-2,2'-diyl)-silan mit Fp. 175°C ergab.

Elementaranalyse:
Ber. C 86,60, H 6,19%;
Gef. C 86,21, H 6,05%.

Beispiel 7

Bis-(stilben-2,2'-diyl)-silan über Bis-(α,α' -(β')-dibrombibenzyl-2,2'-diyl)-silan

Eine Aufschlammung von 1,94 g (5 mmol) Bis(bibenzyl-2,2'-diyl)-silan, hergestellt gemäß Beispiel 6, und 1,78 g (10 mmol) N-Bromsuccinimid in 100 ml Tetrachlormethan wurden unter Bestrahlung mit einer 300 W-Wolframglühfadlampe zum Sieden erhitzt. Das gebildete Succinimid wurde abgesaugt, das Filtrat am Rotavapor zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und mit 2 ml 2-Dimethylaminoethanol versetzt. Die Mischung wurde 48 Stunden gerührt und dann 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 50 ml 5 gew%-iger Natronlauge versetzt und mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde der Ether verdampft und der Rückstand in Toluol/Cyclohexan an 30 g Kieselgel chromatographisch gereinigt.

Beispiel 8

3,3',5,5'-Tetraphenyl-9-sila-9-spiro-9H-bifluoren über Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-silan

10,8 g (46,3 mmol) 4-Brombiphenyl wurden mit 1,95 g (11,6 mmol) Siliciumtetrachlorid in 100 ml absolutem Ether gelöst und anschließend mit 2,5 g (110 mmol) Natrium versetzt. Es wurde bis zum Auflösen des Metalls zum Rückfluß erhitzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Ethers wurde der Rückstand mit Toluol in einem Soxhlet extrahiert. Ausbeute: 6,7 g (90%). Fp. 281°C aus Xylol.

5,4 g (10 mmol) Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-silan wurden in 200 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Durchleitung von Stickstoff portionsweise mit 6,5 g (40 mmol) Eisen(III)chlorid versetzt. Innerhalb 3 Stunden wurde zum Sieden erhitzt. Als im Abgas keine HCl mehr als NH_4Cl nachweisbar war, wurde am Rotavapor eingedunstet, der Rückstand mehrmals mit 5%iger Salzsäure digeriert und der Rückstand aus Xylol unter Zusatz von 1 g Silicagel umkristallisiert. Ausbeute: 2,7 g (51%).

Beispiel 9

Biphenyl-2,2'-diyl-dibenzosilinan

Bis(2-chlorphenyl)methan wurde entsprechend Chang und Gorey, Organomet. 8, 1890 (1989) hergestellt. 0,1 mol dieser Substanz wurden mit 0,22 mol BuLi gemäß Beispiel 1 lithiiert. Die erhaltene Lösung in Ether wurde zu einer Lösung von 25,1 g (0,1 mol) Biphenyl-2,2'-diyl-siliciumdichlorid, gemäß Beispiel 4, in 150 ml THF getropft. Man rührte 12 Stunden bei Raumtemperatur, hydrolysierte mit einer Mischung aus Eis und Schwefelsäure und extrahierte die wäßrige Phase mit Ether. Nach destillativer Aufarbeitung im Feinvakuum < 0,05 mm Hg wurde die bei ca. 150°C übergehende Hauptfraktion aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 13,9 g (40%).

Beispiel 10

Biphenyl-2,2'-diyl-dibenzosilinan-9-on

10,4 g (30 mmol) Biphenyl-2,2'-diyl-dibenzosilinan, gemäß Beispiel 9, wurden mit einer Lösung von 3,33 g (30 mmol) Selendioxid, gelöst in 22 ml 1,4-Dioxan und 1,4 ml Wasser, versetzt. Danach wurde zum Sieden erhitzt, das abgeschiedene Selen noch heiß filtriert und mit heißem Dioxan extrahiert. Umkristallisation aus i-Propanol ergab 9,9 g Produkt (91%).

Beispiel 11

a) 10,10'-(4,4'-Dinitrobiphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on

5,10 g (21 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ werden bei Raumtemperatur in 40 ml Essigsäureanhydrid aufgenommen und gerührt. Nach einigen Minuten steigt die Innentemperatur unter Eintrübung der blauen Suspension auf ca. 40 bis 45°C. Anschließend werden 3,6 g (10 mmol) Biphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on zugeführt und bei 40°C weitergerührt. Nach 4 Stunden bei 40°C ist die Reaktion beendet. Farblich wechselte die Suspension dabei nach türkis. Es wird vorsichtig in ca. 200 ml Wasser eingerührt und mit Chloroform mehrfach ausgeschüttelt. Nach Einrotieren der organischen Phase und Lösen des Rückstandes in Chloroform wird die Lösung mit Hexan ausgefällt: 4,7 g farbloses Produkt.

b) 10,10'-(4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on

Eine Mischung von 5 g 10,10'-(4,4'-Dinitrobiphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on und 4,5 g Eisenpulver werden in 150 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt, während 15 ml konz. HCl über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben werden. Nach weiteren 30 Minuten Rückflußkochen wird überschüssiges Eisen abfiltriert. Das grüne

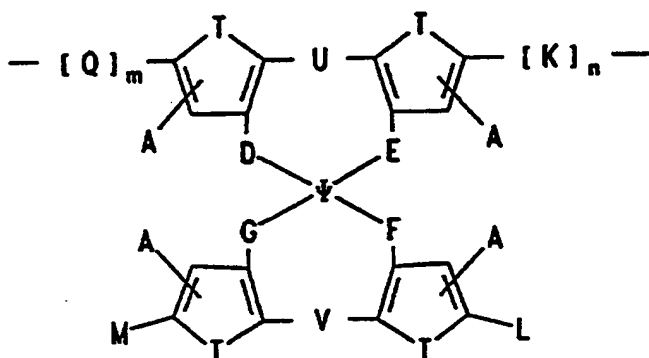
Filtrat wird in eine Lösung aus 400 ml Wasser, 15 ml konz. NH_4OH und 20 g Na,K-Tartrat gegeben. Das farblose Diamin wird von der dunkelgrünen Lösung des Eisenkomplexes abfiltriert. Das Diamin wird zur Reinigung in verdünnter HCl gelöst und bei Raumtemperatur mit Aktivkohle (Darco) gerührt und abfiltriert. Die filtrierte Lösung wird unter mechanischem Rühren tropfenweise mit NH_4OH neutralisiert und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Man erhält 3,5 g nahezu farbloses 10,10'-(4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on, welches noch aus Methanol umkristallisiert wird.

c) 10,10'-(4,4'-Dibrombiphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on

2,0 g 10,10'-(4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-diyl)-dibenzosilinan-9-on werden in 20 ml Wasser und 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure gelöst, auf ca. 0°C gekühlt und langsam unter Einhaltung dieser Temperatur mit einer Lösung von 0,8 g NaNO_2 in ca. 5 ml Wasser versetzt. Man rührt bei dieser Temperatur ca. 30 Minuten und gießt die Lösung des entstandenen Bisdiazoniumsalzes in eine eisgekühlte Lösung von 1 g CuBr in 10 ml HBr. Die entstandene Lösung wird bei 100°C gerührt, wobei man Gasentwicklung erkennt und das entstehende Produkt als weißer Niederschlag ausfällt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Produkt abgesaugt, mit NaHCO_3 -Lösung neutral und mit Wasser salzfrei gewaschen. Anschließend wird aus Chloroform/Hexan umgefällt: 1,3 g nahezu farbloses Pulver.

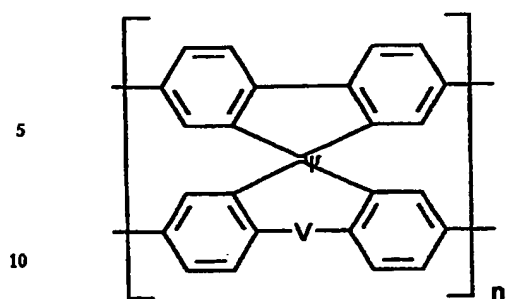
Patentansprüche

1. Konjugiertes Polymer, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I)

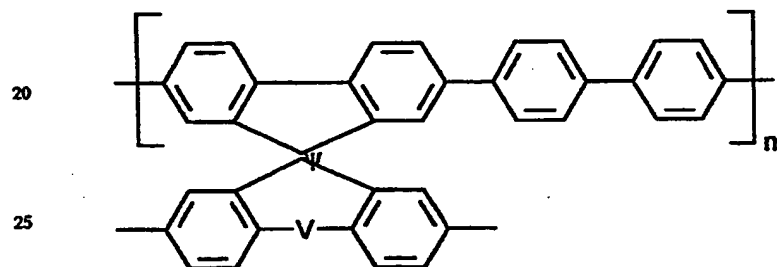


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- Ψ ist ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme von Kohlenstoff bedeutet;
D, E, F, G sind gleich oder verschieden, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$ oder eine chemische Bindung;
wobei R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden einen C_1-C_{20} Kohlenwasserstoffrest oder H bedeuten oder wobei R^1 und R^2 gemeinsam einen gegebenenfalls substituierten Ring bilden können;
U ist $-\text{CR}^4=\text{CR}^5$ oder eine chemische Bindung;
V hat die Bedeutung von U oder ist $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{CO}-$, wobei R^1 , R^2 , R^3 die oben angegebene Bedeutung haben und R^4 , R^5 gleich oder verschieden die gleichen Bedeutungen wie R^1 , R^2 , R^3 haben können oder Fluor oder CF_3 sind;
A ist gleich oder verschieden H, ein C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der auch Heteroatome enthalten kann;
T ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^3-$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CA}=\text{CA}-$, $-\text{CH}=\text{CA}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$ oder $-\text{CF}=\text{CF}-$, wobei R^1 , R^2 , R^3 und A die oben angegebene Bedeutungen haben;
K, Q sind gleich oder verschieden Kohlenwasserstoffreste, die Heteroatome enthalten können und durch konjugierte Elektronensysteme gekennzeichnet sind; wobei K, L, M, Q auch mit den jeweils orthostehenden Gruppen A zu einem Ring zusammengeschlossen sein können, der gesättigt, partiell ungesättigt oder maximal ungesättigt ist;
M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere $-\text{CH}_2-$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;
m, n sind gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

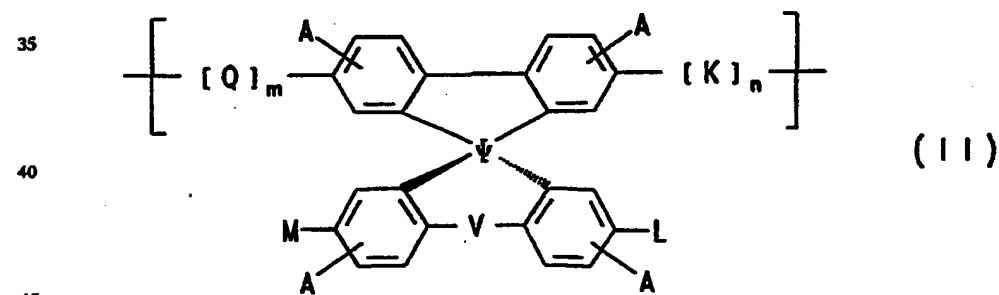


15
 Ψ Si
 V CO und



30
 Ψ Si
 V CO.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 1000 Wiederholeinheiten aufweist.
 3. Polymer nach Anspruch 1 und/oder 2, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (II),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ψ ist Sn, Ge oder Si;

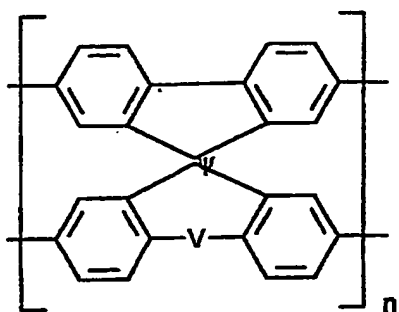
Q, K sind gleich oder verschieden jeweils eine bis fünfzehn gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylengruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können;

A ist gleich oder verschieden ein Substituent und kann die gleichen Bedeutungen wie in der Formel (I) in Anspruch 1 haben;

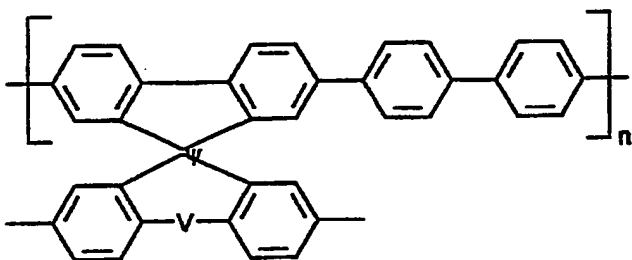
M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;

m, n sind gleich oder verschieden 0 oder 1;

wobei folgende Polymere ausgenommen sind:



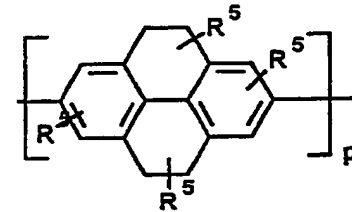
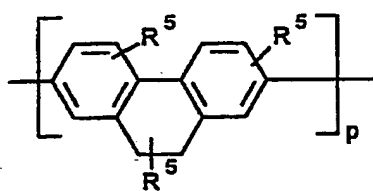
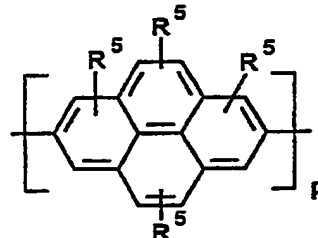
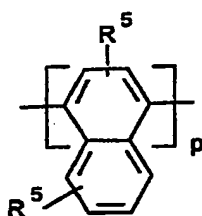
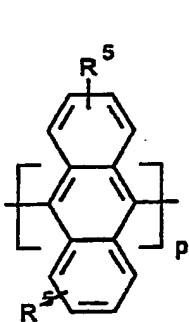
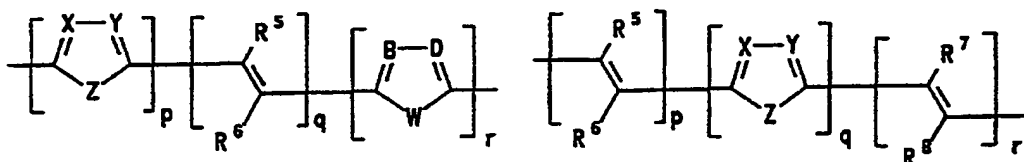
Ψ Si
V CO und



Ψ Si
V CO.

4. Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der allgemeinen Formel (II) folgende Bedeutungen haben:

A ist gleich oder verschieden R^1, R^2, R^3 und/oder R^4 ;
Q, K sind gleich oder verschieden

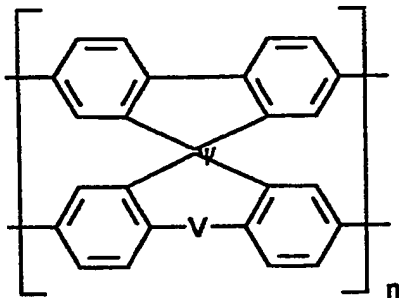


X, Y, B, D sind gleich oder verschieden CR^5, N ;
Z, W sind gleich oder verschieden O, S, $NR^5, CR^5R^6, -CR^5=CR^6-, -CR^5=N-$;

p, q, r sind unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1 bis 5;

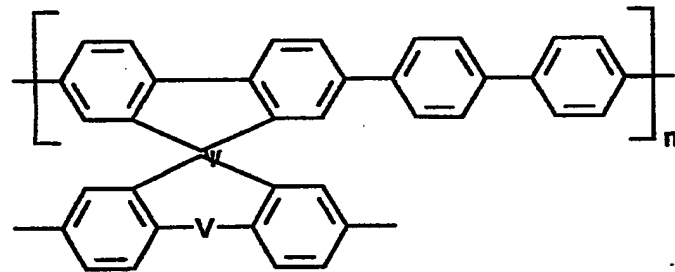
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ sind gleich oder verschieden H, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Aryl- und/oder Aryloxygruppen, wobei der Aromat mit C_1-C_{22} -Alkyl, C_1-C_{22} -Alkoxy, Br, Cl, F, CN, und/oder NO_2 substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;

M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere $-CH_2-$ -Gruppen durch $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;
wobei folgende Polymere ausgenommen sind:



Ψ Si

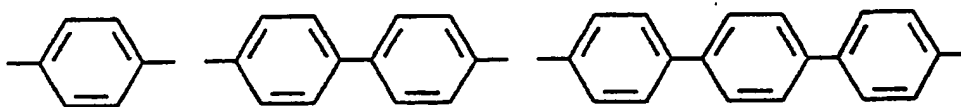
V CO und



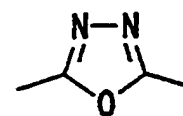
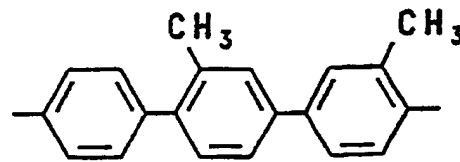
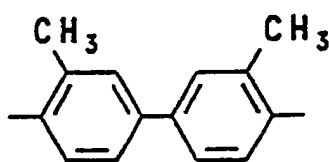
Ψ Si

V CO.

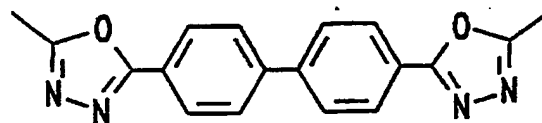
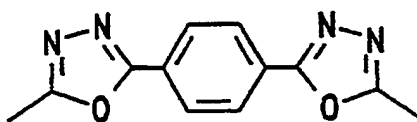
5. Polymer nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (II) folgende Bedeutungen haben:
Q, K sind gleich oder verschieden



5

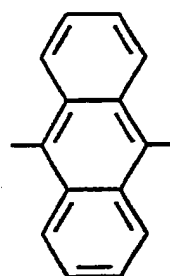
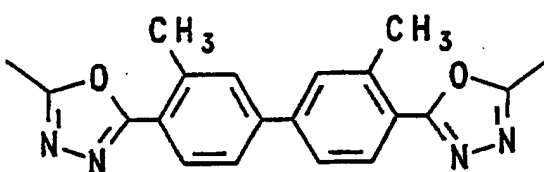


10



15

20

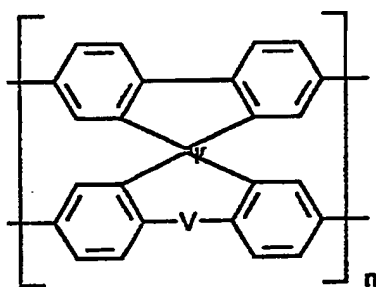


25

30

M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere $-\text{CH}_2-$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;
 m, n sind gleich oder verschieden 0 oder 1;
 wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

35



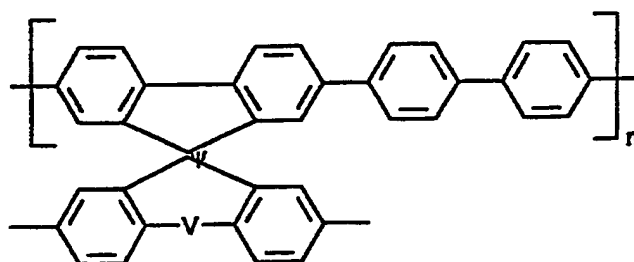
40

45

50

Ψ Si
 VCO und

55



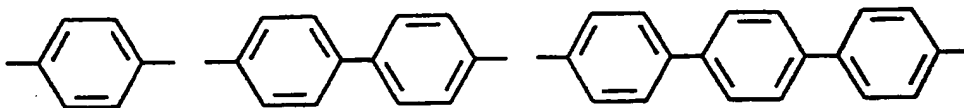
60

65

Ψ Si
 VCO.

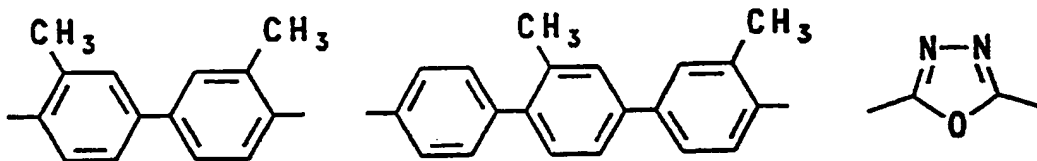
6. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (II) folgende Bedeutungen haben:
Q, K sind gleich oder verschieden

5

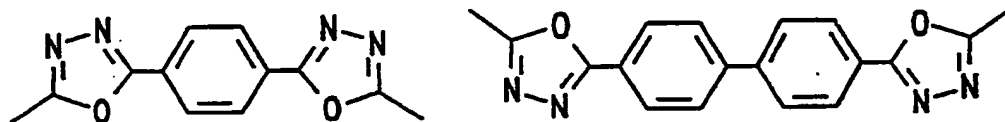


10

15

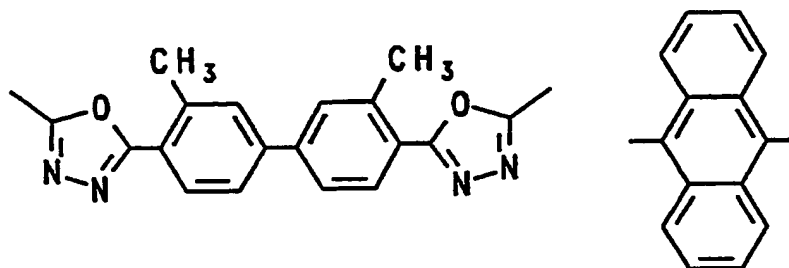


20



25

30



35

M, L sind H, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, Br, Cl, F, CN, NO_2 oder CF_3 ;
m + n ist 0 oder 1

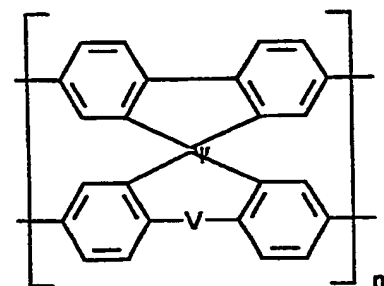
40

wobei folgende Polymere ausgenommen sind:

45

50

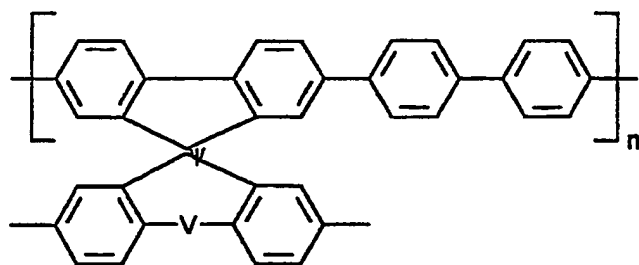
55



Ψ Si
V CO
und

60

65



5

10

 Ψ Si

V CO.

7. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist. 15

8. Verwendung eines Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Elektrolumineszenzmaterial. 20

9. Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

10. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht wird. 25

11. Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine dieser aktiven Schichten ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Elektrolumineszenzmaterial enthält. 30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

- Leerseite -